



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|--|---|---|
| <p>(51) 国際特許分類6 H01B 13/00, 1/20, H01G 4/12</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO00/04559</p> <p>(43) 国際公開日 2000年1月27日 (27.01.00)</p> |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03801</p> <p>(22) 国際出願日 1999年7月14日 (14.07.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/203820 1998年7月17日 (17.07.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP] 〒617-8555 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 佐々木努 (SASAKI, Tsutomu) [JP/JP] 小倉文承 (OGURA, Taketsugu) [JP/JP] 〒617-8555 京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式会社 村田製作所内 Kyoto, (JP)</p> | <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (DE, NL)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> | |
| <p>(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CONDUCTIVE COMPOSITION AND CONDUCTIVE COMPOSITION</p> <p>(54) 発明の名称 導電性組成物の製造方法および導電性組成物</p> <div data-bbox="526 1262 1070 1617" data-label="Diagram"> </div> <p>(57) Abstract A conductive composition such as conductive coating prepared by disintegrating a conductive powder to primary particles or substantially to primary particles and dispersing the particles and used suitably for formation of an electrode of an electronic component. A slurry containing a conductive powder is pressurized, made to flow through branch passages (17, 18), and joined again in an impact chamber (19) or made to collide against a collision wall or made to flow at high speed through capillaries to subject them to a shear action. Thereby the conductive powder is subjected to high-pressure dispersion, disintegrated to primary particles or substantially to primary particles, and well dispersed.</p> | | |

明細書

導電性組成物の製造方法および導電性組成物

技術分野

本発明は、導電性組成物の製造方法、およびこの製造方法によって得られた導電性組成物に関するもので、特に、導電性組成物に含まれる導電性粉末に対する処理方法に特徴がある導電性組成物の製造方法および導電性組成物に関するものである。

背景技術

この発明にとって興味ある導電性組成物として、導電性塗料がある。このような導電性塗料は、たとえば、積層セラミックコンデンサのような電子部品の電極を形成するために用いられている。このような用途に向けられる導電性塗料は、直径十数ナノメートルないし数マイクロメートルの銀、銅、ニッケル、パラジウム等を含む金属粉末からなる導電性成分を、溶剤やバインダ等を含むビヒクル中に分散させたものである。

このような導電性塗料においては、金属粉末が十分に分散しており、かつ、塗膜にした場合に、塗膜が平滑になり、また、塗膜中の金属のバックリング性が高くなる必要がある。金属粉末の分散が不十分であると、たとえば、積層セラミックコンデンサの内部電極を導電性塗料で形成した場合、取得静電容量の低下やばらつき、等価直列抵抗の増加などの不具合を招いてしまう。

金属粉末は、特に微粉末の場合、通常、そのままでは凝集体を作っており、そのため、導電性塗料を作製する場合、金属粉末を解

砕し、ビヒクル中に十分に分散させる必要がある。

この要求を満たすため、一般には、金属粉末と、溶剤およびバインダ等を混合したビヒクルとを、ニーダーやミキサーなどにより混練した後、3本ロール等により、金属粉末をビヒクル中に分散させ、導電性塗料を作製するようにしている。

しかし、金属粉末の粒径がサブミクロンオーダーまたはそれ以下の場合であったり、金属粉末の凝集が強固である場合には、上述のような方法では、金属粉末の凝集構造を十分に解砕して金属粉末をビヒクル中に良好に分散させることが極めて困難であり、そのため、このような導電性塗料をもって形成された電極を備える電子部品において、十分な特性を得ることが困難である。

他方、前述した3本ロール等による分散に代えて、メディアを利用したボールミルやサンドミルによって金属粉末をビヒクル中に分散させ、導電性塗料を作製する方法もある。

しかし、上述の方法により金属粉末を分散させる場合、金属に延性があるために、メディアの衝突により、金属の扁平粉末が発生してしまう。このような扁平粉末は、たとえば、導電性塗料を積層セラミックコンデンサなどの内部電極の形成に用いた場合、塗膜中の異物となって、積層間で電氣的短絡の原因になるなど、電子部品の信頼性に悪影響を与える。

このように、従来の方法では、金属粉末を1次粒子または1次粒子近傍にまで解砕させるとともに、ビヒクル中に良好に分散させることが困難であった。そのため、導電性塗料ないしは導電性組成物を用いて、たとえば電子部品の電極を形成したとき、電子部品において十分な特性を得ることが困難であった。

この発明の目的は、上述したような問題を解決し得る、導電性組成物の製造方法、およびこの製造方法によって得られた導電性組成物を提供しようとすることである。

リーに添加してもよい。

また、第2の工程によって解砕されかつ分散した導電性粉末を回収し、この回収された導電性粉末を用いてたとえば導電性塗料を製作するため、回収された導電性粉末に対して、ビヒクルを添加し、塗料化するようにしてもよい。

この発明は、また、上述したような製造方法によって得られた、導電性組成物にも向けられる。

本発明に係る導電性組成物の製造方法によれば、導電性粉末を含むスラリーを加圧した状態で、この加圧に基づき、導電性粉末に衝突作用もしくはせん断作用の少なくとも一方を及ぼすことによって、導電性粉末を解砕しかつ分散させるようにしているので、導電性粉末は、扁平粉末を生じることなく、1次粒子または1次粒子近傍にまで解砕され、スラリー中に良好に分散されることができる。

したがって、このようにして処理された導電性粉末を用いて製造された導電性塗料等の導電性組成物を、たとえば電子部品の電極の形成のために用いると、電子部品の良品率および信頼性を向上させることができ、結果として、製品の歩留りを向上させることができる。

この発明に係る導電性組成物の製造方法において、スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させたり、スラリーを衝突壁に衝突させたり、スラリーにせん断作用を与える工程を採用すれば、比較的簡単な構造の装置によって、容易にかつ能率的に、導電性粉末に分散作用を及ぼすことができる。

特に、前者のように、スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させる場合、スラリーを複数流路に分岐した後、再び合流させる、といった簡単な方法により、導電性粉末に衝突による分散作用を及ぼすことが可能になる。

本発明において適用される導電性粉末の電子顕微鏡で求めた平均

発明の開示

本発明に係る導電性組成物の製造方法は、上述した技術的課題を解決するため、導電性粉末を含むスラリーを用意する、第1の工程と、このスラリーを加圧した状態で、導電性粉末に衝突作用またはせん断作用のうちの少なくとも一方を及ぼすことによって、導電性粉末を解砕しかつ分散させる、第2の工程とを備えることを特徴としている。

上述した第2の工程を実施するため、典型的には、スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させる第1の方法、またはスラリーを衝突壁に衝突させる第2の方法、またはスラリーを細管中で高速で流動させる第3の方法が採用される。

前者の第1の方法が採用されるとき、好ましくは、スラリーを複数流路に分岐した後、再び合流させることが行なわれ、スラリー同士の衝突は、この合流の際に生じるようにされる。

この発明において、導電性粉末として、銀、銅、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる少なくとも1種からなる粉末が有利に適用される。

また、この発明は、導電性粉末の電子顕微鏡で求めた平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下であるときに、特に有利に適用される。

また、第2の工程において、スラリーは、 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上の圧力で加圧されることが好ましい。

また、第2の工程の前に、導電性粉末の分散性の向上に寄与する添加剤をスラリーに添加してもよい。

また、第2の工程の前に、粘性を与えるためのバインダをスラリーに添加してもよい。

また、第2の工程の後に、粘性を与えるためのバインダをスラ

粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である場合には、従来の 3 本ロール等によっては十分な解砕および良好な分散を達成することが困難であるので、この発明の意義が一層顕著なものとなる。

また、本発明において、導電性粉末に衝突作用又はせん断による分散作用を及ぼすためのスラリーに対する加圧に関して、 $300\ \text{kg/cm}^2$ 以上の圧力が適用されると、導電性粉末の十分な解砕および良好な分散を確実に達成できる。

また、この発明において、導電性粉末に分散作用を及ぼす工程の前に、導電性粉末の分散性の向上に寄与する添加剤をスラリーに添加しておけば、この分散作用を及ぼす工程における導電性粉末の分散性をより向上させることができる。

また、この発明において、導電性粉末に分散作用を及ぼす工程の前に、粘性を与えるためのバインダをスラリーに添加しておけば、この導電性粉末に衝突作用もしくはせん断作用の少なくとも一方を及ぼす工程の後に、溶剤等による希釈等を行ない、粘度調整を行なうと、直ちに、たとえば導電性塗料として使用可能な導電性組成物を得ることができる。

また、導電性組成物をたとえば導電性塗料として適したものとすべく、粘性を与えるためのバインダをスラリーに添加する場合、このような添加を、導電性粉末に衝突作用もしくはせん断作用の少なくとも一方を及ぼす工程の後に実施するようにすれば、バインダに影響されずに導電性粉末の解砕および分散を行なうことができる。したがって、導電性塗料を得ようとする場合、バインダの種類および量に関して、得ようとする導電性塗料にとって最も適したものを選ぶことができるようになる。

また、この発明に係る導電性組成物の製造方法によって導電性塗料を得ようとする場合、衝突作用もしくはせん断作用の少なくとも一方を及ぼすことによって解砕されかつ分散した導電性粉末を、一

旦、回収し、この回収された導電性粉末に対して、塗料化するためのビヒクルを添加するようにすれば、得ようとする導電性塗料に含ませるべき成分に関わらず、導電性粉末の解砕および分散を良好に行ない得る成分をもってスラリーを調製することができるようになる。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の一実施形態による導電性組成物の製造方法を実施するために用いられる超高压分散機の全体の概略を示すフロー図である。

図 2 は、図 1 に示した分散作用部 5 の内部の概略を示す図解的断面図である。

図 3 は、本発明の他の実施形態による導電性組成物の製造方法を実施するために用いられる超高压分散機に備える分散作用部 5 a の内部の概略を示す図解的断面図である。

図 4 は、本発明の他の実施形態による導電性組成物の製造方法を実施するために用いられる超高压分散機に備える分散作用部 5 b の内部の概略を示す図解的断面図である。

図 5 は、本発明の他の実施形態、とくに実施例 7 による導電性組成物の製造方法を実施するために用いられる超高压分散機に備える分散作用部の内部の概略を示す図解的断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ、本発明の非限定的な実施例を説明することにより、本発明を明らかにする。

この発明に係る導電性組成物の製造方法を実施するにあたり、ま

ず、導電性粉末を含むスラリーを用意する、第1の工程が実施される。このスラリーは、最も基本的には、単に、導電性粉末と液体とから構成される。このとき、得ようとする導電性組成物が導電性塗料であるとき、導電性粉末をスラリー化するための液体として、導電性塗料の主溶剤となる、たとえば、テルペン系溶剤、グリコール系溶剤などを使用してもよいし、粘度調整のためにケトン系溶剤、アルコール系溶剤や芳香族系溶剤等の溶剤を加えてもよい。

また、上述したように、得ようとする導電性組成物が導電性塗料である場合、導電性塗料のための主溶剤に加えて、導電性塗料において粘性を与えるためのバインダを予め添加しておいてもよい。このバインダとしては、通常の導電性塗料で使用されるメチルセルロース、エチルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、アクリル系樹脂、アルキッド系樹脂、フェノール系樹脂等を用いることができ、目的とする導電性塗料に応じて、適宜選択される。

また、後で実施される第2の工程での導電性粉末の解砕および分散の効率を上げるため、導電性粉末の分散性の向上に寄与する、分散剤、界面活性剤などの添加剤を予めスラリーに添加しておいてもよい。このような目的のための分散剤または界面活性剤としては、市販されているアニオン性、カチオン性、ノニオン性または高分子量界面活性剤などを用いることができる。どのような種類の添加剤を用いるかについては、導電性粉末の種類、あるいは、上述したような溶剤、バインダ等の種類に応じて、適宜選択すればよい。

なお、上述したようにスラリーに含まれる導電性粉末に対する、溶剤等の液体、分散剤、界面活性剤、バインダなどの混合比率は、後の第2の工程での解砕および分散の効率等を考慮しながら、通常、経験的に求められるものである。

また、得ようとする導電性組成物が導電性塗料である場合であって、スラリーを調製する段階で、導電性塗料に含有させることが不

くとも一方が及ぼされる。流路 3 および 4 を通るスラリーは、加圧ポンプ 6 および 7 によってそれぞれ加圧される。また、流路 3 および 4 の各々において、加圧ポンプ 6 または 7 からの圧力が付与される位置の上流側および下流側には、それぞれ、逆止弁 8 および 9 ならびに 10 および 11 が設けられる。

また、分散作用部 5 の下流側には、三方切換弁 12 が配置される。この三方切換弁 12 は、その切換により、分散作用部 5 において処理されたスラリーをそのまま排出する状態のほか、このスラリーを戻し流路 13 に沿って矢印 14 方向へ搬送し、原料タンク 1 にまで戻す状態を実現する。後者のように戻し流路 13 へスラリーを導入したときには、分散作用部 5 を通る循環経路が形成され、分散作用部 5 におけるスラリーの処理を、所望の回数だけ繰り返すことができる。

図 2 は、図 1 に示した分散作用部 5 の構成の概略を示す図解的断面図である。

この分散作用部 5 に導入されたスラリーは、分散作用部 5 内において、矢印 15 で示す方向に送られる。すなわち、入口流路 16 から 2 つの分岐流路 17 および 18 に分岐された後、衝突室 19 において再び合流され、その後、出口流路 20 を通って排出される。このようなスラリーの流れにおいて、スラリーは前述した加圧ポンプ 6 および 7 によって加圧された状態にあるので、衝突室 19 では、スラリー同士が対向衝突し、これによって、スラリーに含まれる導電性粉末に比較的強い衝突作用が及ぼされる。さらに、スラリーがポンプに加圧された状態の為、流路 16 および 17、18 内を高速流動するスラリーには、強いせん断作用が及ぼされる。その結果、導電性粉末は十分に解砕され、かつ良好に分散される。

図 3 および図 4 には、分散作用部の代替例が示されている。

図 3 に示した分散作用部 5a においては、入口流路 21 から導入

適当な溶剤等を含んでいる場合には、後の第 2 の工程を実施した後、このような溶剤等を除去すればよい。また、導電性塗料にとつては過剰な量の溶剤等を含んでいる場合においても、同様に、その一部を除去すればよい。

スラリーに含まれる導電性粉末としては、導電性塗料において一般的に使用されている、銀、銅、ニッケル、パラジウムまたはこれら少なくとも 1 種を含む合金からなる金属粉末を用いることができる。なお、金属または合金の種類については、特に限定されるものではなく、他の多くの金属または合金を問題なく同様に用いることができる。

また、導電性粉末の粒径については、通常、導電性塗料において用いられる導電性粉末が有する粒径であれば、いずれの粒径であっても問題なく適用することができる。しかしながら、特に、3 本ロール等の従来の分散方法では解砕が困難とされている、電子顕微鏡で求めた平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の導電性粉末に適用されるとき、この発明による効果が最も期待される。

以上述べたように、第 1 の工程において、導電性粉末を含むスラリーが用意された後、このスラリーを加圧した状態で、導電性粉末に衝突作用またはせん断作用の少なくとも一方を及ぼすことによって、導電性粉末を解砕しかつ分散させる、第 2 の工程が次に実施される。この第 2 の工程を実施するため、たとえば、超高圧分散機が有利に用いられる。

図 1 には、超高圧分散機の一例の全体構成が概略的にフロー図によって示されている。

図 1 を参照して、導電性粉末を含むスラリーは、原料タンク 1 に貯留される。スラリーは、原料タンク 1 から、矢印 2 方向に、2 つの流路 3 および 4 を通って、分散作用部 5 に導入される。分散作用部 5 においては、導電性粉末に衝突作用もしくはせん断作用の少な

されたスラリーは、矢印 22 で示す方向に流れるが、この入口流路 21 の終端には、衝突壁 23 が配置され、スラリーは、この衝突壁 23 に衝突し、スラリーに含まれる導電性粉末に比較的強い衝突作用が及ぼされる。これによって、導電性粉末が十分に解砕されかつ良好に分散される。衝突壁 23 に衝突した後のスラリーは、出口流路 24 から排出される。このとき、出口流路 24 が十分細く、スラリーが高速流動する場合は、さらにせん断作用が導電性粉末に及ぼされる。その結果、いっそう、導電性粉末の解砕は進み、かつ良好に分散される。

図 4 に示した分散作用部 5b においては、入口流路から導入されたスラリーは、流路の絞り部 31 で高速流動となり、高いせん断場が発生し、分散が進行する。これによって、導電性粉末が十分に解砕されかつ良好に分散される。

このように、加圧された状態で図 2、図 3 または図 4 に示した分散作用部 5、5a、または 5b に導入されるスラリーが、衝突室 19 において合流することによって、あるいは衝突壁 23 に衝突することによって、さらには流路において 16、17、18、24 または 31 を高速流動することにより、せん断作用が発生し、そこに含まれる導電性粉末には、解砕および分散作用が及ぼされる。このスラリーへの加圧は、 300 kg/cm^2 以上であることが好ましい。これによって、衝突作用もしくはせん断作用の少なくとも一方による導電性粉末の解砕および分散をより確実かつより良好に達成することができるからである。

このようにして、第 2 の工程を終えたとき、スラリー中の導電性粉末が 1 次粒子または 1 次粒子近傍にまで解砕され、良好に分散された、導電性組成物を得ることができる。また、せん断作用を与える為の細管中の流速は 100 m/s 以上、好ましくは 150 m/s 以上、より好ましくは 200 m/s 以上がよい。これによって、せ

せん断作用による導電性粉末の解砕および分散をより確実かつより良好に達成できるからである。また、これは、流路内の最大のせん断応力が1000 Pa以上であることに相当する。さらには、これは最大のズリ速度が 10^6 (1/s) 以上であることに相当する。

処理されるスラリーにおいて、前述したように、バインダ等が予め含まれている場合には、第2の工程を経て得られた導電性組成物を導電性塗料として用いることができる。これに代えて、あるいは、これに加えて、第2の工程を終えた後、スラリーにバインダ等を添加して、導電性塗料として必要な粘性等を与えるようにしてもよい。

また、上述の第2の工程によって解砕されかつ分散した導電性粉末を、一旦、回収し、この回収された導電性粉末に対して、塗料化するためのバインダおよび溶剤等を含むビヒクルを添加するようにしてもよい。

また、図2に示した分散作用部5では、2つの分岐流路17および18が設けられたが、3つ以上の分岐流路が設けられてもよい。

また、スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させるため、図2に示した衝突作用部5では、スラリーを複数流路17および18に分岐した後、再び合流させることを行なったが、他の手段によって、スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させるようにしてもよい。

また、図2に示した分散作用部5と図3に示した分散作用部5aとを双方とも適用して、導電性粉末を解砕しかつ分散させるための処理を行なうようにしてもよい。

なお、図2に示したようなスラリー同士を少なくとも2方向から衝突させる衝突作用部5と、図3に示したスラリーを衝突壁23に衝突させる分散作用部5aとの間には、導電性粉末に及ぼされる衝突作用に関して、実質的な有意差はない。

実施例 1

市販の粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 45 重量部を添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高压分散機により、圧力 2500 kg/cm^2 、処理量 3 L/min で、最多 5 回、高压分散処理した。

この高压分散処理の前後の粒度分布を表 1 に示す。

表 1

| 高压分散回数 | 粒度分布： $D_{10}/\mu\text{m}$ | 粒度分布： $D_{10}/\mu\text{m}$ |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|
| 高压分散前 | 45.0 | 83.0 |
| 1 | 2.1 | 4.5 |
| 3 | 2.0 | 2.9 |
| 5 | 1.8 | 2.9 |

表 1 からわかるように、たとえ 1 回の高压分散処理であっても、この高压分散処理により、金属粉末の凝集構造が解砕され、粒度分布が向上している。また、高压分散処理回数が多くなるほど、解砕および分散がより進み、粒度分布がより向上していることもわかる。

次に、上述のように高压分散処理されたそれぞれの金属粉末を含むスラリーに、アルファターピネオールとエチルセルロースとを 5 対 1 の割合で予め混合したビヒクルを 30 重量部添加し、次いでディ斯巴にて混練することによって、顔料コンテンツ 40% の導電性塗料をそれぞれ得た。

他方、比較例として、この発明に係る高压分散処理を施していないニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 45 重量部と上述のビヒクル 30 重量部とを添加し、ミキサーにて混練した後、3 本ロール法により分散させ、導電性塗料としたものを作製した。

次いで、これら実施例および比較例による各導電性塗料を、それ

それ、ガラス板上に印刷し、得られた塗膜の表面粗さを接触式表面粗さ計により測定した。

これらの表面粗さの測定結果が以下の表 2 に示されている。

表 2

| | 塗装表面粗さ : $R_z/\mu m$ |
|-------------|----------------------|
| 実施例 (1 回処理) | 2.0 |
| 実施例 (3 回処理) | 1.7 |
| 実施例 (5 回処理) | 1.4 |
| 比較例 | 3.5 |

表 2 から、この発明による各実施例では、比較例と比べて、表面粗さが改善されていることがわかる。また、実施例の各間で比較すれば、高圧分散処理回数の増加に従って、表面粗さがより改善されていることがわかる。

次に、上述したこの発明の実施例による導電性塗料のうち、超高圧分散機で 3 回の高圧分散処理を施したスラリーから得られたものを内部電極形成のために用いて、以下のように、積層セラミックコンデンサを作製した。すなわち、J I S - B 特性の耐還元性セラミックグリーンシート上に、チップサイズ $3.2\text{ mm} \times 1.6\text{ mm}$ 用のパターンをもって内部電極を形成するため、塗布厚 $2.0\text{ }\mu\text{m}$ で導電性塗料をスクリーン印刷した。このような導電性塗料が印刷されたセラミックグリーンシートを 70 層積み重ねた後、プレス機によるプレスを行ない、ダイサーにて所定のサイズにカットした。次いで、窒素雰囲気中での脱バインダ処理後、弱還元性雰囲気中で焼成し、次いで、銀を含む外部電極を焼付けにより形成し、取得静電容量約 $1\text{ }\mu\text{F}$ のニッケルからなる内部電極を備えるチップ状の積層セラミックコンデンサを得た。

他方、比較のため、前述した表面粗さの評価に供された比較例による導電性塗料を用いながら、上述した条件と同一条件で、比較例と

しての積層セラミックコンデンサを作製した。

これら得られた実施例および比較例に係る、取得静電容量約 $1 \mu\text{F}$ のそれぞれの積層セラミックコンデンサの取得静電容量のばらつきが、以下の表 3 に示されている。

表 3

| | 取得容量のばらつき： 3CV(%) |
|-----------|----------------------|
| 実施例（3回処理） | 3.9 |
| 比較例 | 11.8 |

表 3 からわかるように、実施例に係る積層セラミックコンデンサの取得静電容量のばらつきは、比較例に比べて、抑えられている。

実施例 2

市販の粒径 $0.5 \mu\text{m}$ の銀-パラジウム合金粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 45 重量部を添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高压分散機により、圧力 2500 kg/cm^2 、処理量 3 L/min で、5 回、高压分散処理した。

次に、この金属粉末を含有するスラリーに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重量部添加し、次いでディスパにて混練することによって、顔料コンテンツ 40 % の実施例に係る導電性塗料を得た。

他方、比較例として、この発明に係る高压分散処理を施していない銀-パラジウム合金粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 45 重量部と上述のビヒクル 30 重量部とを添加し、ミキサーにて混練した後、3 本ロール法により分散処理することによって、導電性塗料を作製した。

これら実施例および比較例による各導電性塗料の塗膜の表面粗さ

を、実施例 1 と同様の方法により測定した。その結果が、以下の表 4 に示されている。

表 4

| | 塗装表面粗さ : Rz/ μ m |
|-----|----------------------|
| 実施例 | 1.0 |
| 比較例 | 2.6 |

表 4 からわかるように、この発明の実施例によれば、比較例に比べて、表面粗さが改善されている。

実施例 3

市販の粒径 0.5 μ m のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 44.5 重量部と高分子分散剤（ホモゲノール L-18 : 花王株式会社製）0.5 重量部とを添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高压分散機により、圧力 2500 kg/cm²、処理量 3 L/min で、最多 5 回、高压分散処理した。

この高压分散処理の前後の粒度分布を以下の表 5 に示す。

表 5

| 処理回数 | 粒度分布 : D ₁₀ / μ m | 粒度分布 : D ₁₀ / μ m |
|------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 処理前 | 45.0 | 83.0 |
| 1 | 0.9 | 2.0 |
| 3 | 0.9 | 1.8 |
| 5 | 0.7 | 1.4 |

表 5 から、高压分散処理を 1 回でも行なうと、金属粉末の凝集構造が解砕され、粒度分布が向上していることがわかる。また、高压分散処理回数の増加に伴い、粒度分布がより向上していることもわ

かる。

次に、上述のように高圧分散処理されたそれぞれの金属粉末を含むスラリーに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重量部添加し、次いでディスパにて混練することによって、顔料コンテンツ 40 % の導電性塗料をそれぞれ得た。

次いで、これら導電性塗料の塗膜の各表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により測定した。この測定結果が、以下の表 6 に示されている。

表 6

| | 塗装表面粗さ : Rz / μ m |
|-------------|-----------------------|
| 実施例 (1 回処理) | 1.8 |
| 実施例 (3 回処理) | 1.4 |
| 実施例 (5 回処理) | 1.3 |

表 6 からわかるように、高圧分散処理回数の増加に伴い、表面粗さがより改善されている。また、高圧分散処理を 1 回でも施すことにより、前掲の表 2 に示した比較例と比較すればわかるように、表面粗さを改善することができる。

実施例 4

市販の粒径 0.5 μ m のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファタービネオール 145 重量部を添加するとともに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重量部添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高圧分散機により、圧力 2500 kg / cm^2 、処理量 3 L / min で、5 回、高圧分散処理した。

次に、この金属粉末を含有するスラリーから、分留操作により、アルファタービネオールを 100 重量部だけ除去し、顔料コンテンツ 40 % の導電性塗料を得た。

この導電性塗料の表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により測定したところ、「1.3」の数値を得た。この数値を、たとえば前掲の表 2 の比較例と比較すれば、この実施例に係る導電性塗料の表面粗さが改善されていることがわかる。

実施例 5

市販の粒径 $0.5 \mu\text{m}$ のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 45 重量部を添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高压分散機により、 100 kg/cm^2 、 300 kg/cm^2 、および 1500 kg/cm^2 の 3 条件の圧力にそれぞれ設定しながら、処理量 0.3 L/min で、5 回、高压分散処理した。

以下の表 7 には、3 条件の圧力による各高压分散処理を行なった後の粒度分布が示されている。

表 7

| 処理圧力： kg/cm^2 | 粒度分布： $D_{50}/\mu\text{m}$ | 粒度分布： $D_{50}/\mu\text{m}$ |
|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 100 | 5.3 | 8.3 |
| 300 | 2.3 | 3.8 |
| 1500 | 2.0 | 3.0 |

表 7 から、高压分散圧力が高い方が、金属粉末の凝集構造の解砕がより促進され、粒度分布がより向上していることがわかる。特に、 300 kg/cm^2 以上の圧力を採用することにより、優れた粒度分布を実現することができる。

次いで、上述の高压分散処理を施したそれぞれの金属粉末を含むスラリーに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重量部添加し、ディスパにて混練することによって、顔料コンテンツ 40 % の導電性塗料をそれぞれ得た。

次いで、これら導電性塗料の各塗膜の表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により、測定した。その結果が、以下の表 8 に示されている。

表 8

| | 塗装表面粗さ： Rz/ μ m |
|--------------------------------|------------------------|
| 実施例（圧力100kg/cm ² ） | 2.4 |
| 実施例（圧力300kg/cm ² ） | 2.1 |
| 実施例（圧力1500kg/cm ² ） | 1.7 |

表 8 から、圧力が高い方が、塗膜の表面粗さがより改善されていることがわかる。また、たとえば、前掲の表 2 の比較例と比較すれば、たとえ圧力が100kg/cm²と低い場合であっても、この発明に係る高圧分散処理を施すことにより、塗膜の表面粗さを改善できることもわかる。

実施例 6

市販の粒径50nmのニッケル金属粉末50重量部に対し、アルファターピネオール169重量部と高分子分散剤（ホモゲノール L-18：花王株式会社製）1重量部とを添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高圧分散機により、圧力2500kg/cm²、処理量3L/minで、10回、高圧分散処理した。

この高圧分散処理の前後の粒度分布を以下の表 9 に示す。

表 9

| 高圧分散回数 | 粒度分布： D ₁₀ / μ m | 粒度分布： D ₁₀ / μ m |
|--------|------------------------------------|------------------------------------|
| 高圧分散前 | 53.0 | 95.0 |
| 10 | 2.2 | 3.0 |

次いで、これら導電性塗料の各塗膜の表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により、測定した。その結果が、以下の表 8 に示されている。

表 8

| | 塗装表面粗さ： $R_z / \mu m$ |
|--|--------------------------|
| 実施例（圧力 $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ） | 2.4 |
| 実施例（圧力 $300 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ） | 2.1 |
| 実施例（圧力 $1500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ ） | 1.7 |

表 8 から、圧力が高い方が、塗膜の表面粗さがより改善されていることがわかる。また、たとえば、前掲の表 2 の比較例と比較すれば、たとえ圧力が $100 \text{ kg} / \text{cm}^2$ と低い場合であっても、この発明に係る高圧分散処理を施すことにより、塗膜の表面粗さを改善できることもわかる。

実施例 6

市販の粒径 50 nm のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 169 重量部と高分子分散剤（ホモゲノール L-18：花王株式会社製） 1 重量部とを添加し、スラリーとした。次いで、このスラリーを、超高圧分散機により、圧力 $2500 \text{ kg} / \text{cm}^2$ 、処理量 $3 \text{ L} / \text{min}$ で、 10 回、高圧分散処理した。

この高圧分散処理の前後の粒度分布を以下の表 9 に示す。

表 9

| 高圧分散回数 | 粒度分布： $D_{10} / \mu m$ | 粒度分布： $D_{10} / \mu m$ |
|--------|---------------------------|---------------------------|
| 高圧分散前 | 53.0 | 95.0 |
| 10 | 2.2 | 3.0 |

表 9 から、高圧分散処理を施すことにより、金属粉末の凝集構造が解砕され、粒度分布が向上していることがわかる。

次に、上述のように高圧分散処理された金属粉末を含むスラリーに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重量部添加し、次いでディスパにて混練することによって、顔料コンテンツ 20 % の導電性塗料を得た。

他方、比較例として、この発明に係る高圧分散処理を施していないニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 69 重量部と上述の高分子分散剤（ホモゲノール L-18）1 重量部と上述のビヒクル 30 重量部とを添加し、ミキサーにて混練し、3 本ロール法により分散させた後、アルファターピネオールを 100 重量部添加することによって、導電性塗料としたものを作製した。

次いで、これら実施例および比較例に係る各導電性塗料の塗膜の各表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により測定した。この測定結果が、以下の表 10 に示されている。

表 10

| | 塗装表面粗さ : Rz / μ m |
|-----|-----------------------|
| 実施例 | 0.90 |
| 比較例 | 4.75 |

表 10 からわかるように、実施例では、比較例と比べて、表面粗さが改善されている。

実施例 7

市販の粒径 0.5 μ m のニッケル金属粉末 50 重量部に対し、アルファターピネオール 50 重量部を添加するとともに、スラリーとした。次いで、このスラリーとは別に、アルファターピネオールのみを、加圧ポンプによって圧力 2500 kg / cm^2 に加圧し

た。そして、図 5 に示すように、直径 0.2 mm ϕ の細管 101 を通してアルファータービネオールの流れを数百 m/s 以上の流速まで高める操作をおこなった。その後、アルファータービネオールを前述の細管よりも径の大きい直径 1.5 mm ϕ の管 103 の中に噴出させた。高速流動させることにより、管内に負圧が発生し、管 103 の壁に開けてあるスラリー供給用穴 105 からスラリーが吸引され、アルファータービネオールとスラリーは混合される。スラリー中のニッケル金属粉末は高速流に乗ることによってせん断作用を与えられ、分散された。このときのアルファータービネオールとスラリーの混合比は 1 : 1 であった。こうすることにより、ポンプシール部に金属粉が入らず、シールの寿命が長くなる。この分散処理前後の粒度分布を表 11 に示す。

表 11

| 処理回数 | 粒度分布： $D_{50} / \mu m$ | 粒度分布： $D_{90} / \mu m$ |
|------|---------------------------|---------------------------|
| 処理前 | 45.0 | 83.0 |
| 1 回 | 2.5 | 5.7 |
| 2 回 | 2.2 | 4.5 |

粒度分布が小さくなっていることから、この分散処理により金属粉末の分散が進んでいることが分かる。また、回数が多くなるほど、分散が進んでいることが分かる。

次いで、上述の分散処理を施したスラリーに、実施例 1 で用いたのと同様のビヒクルを 30 重両部添加し、ディスパにて混練し、さらに分留操作により、顔料コンテンツが 40 % の導電性塗料となるようにアルファータービネオールを除去した。

次いで、これら導電性塗料の各塗膜の表面粗さを、実施例 1 と同様の方法により、測定した。その結果が、以下の表 12 に示されている。

表 1 2

| | 塗膜表面粗さ : R z / μ m |
|-------------|------------------------|
| 実施例 (1 回) | 2.2 |
| 実施例 (2 回) | 1.9 |
| 比較例 | 3.5 |

表 1 2 から、比較例と比べて実施例により表面粗さが改善されているのがわかる。

また、実施例の各間で比較すれば、分散処理回数の増加に従って、表面粗さがより改善されていることがわかる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明は、たとえば電子部品の電極を形成する導電性組成物およびその製造方法として有用である。本発明の適用により、電子部品の良品率および信頼性を向上させることができ、結果として、製品の歩留りを向上させることができる。

請求の範囲

1. 導電性粉末を含むスラリーを用意する、第1の工程と、前記スラリーを加圧した状態で、前記導電性粉末に衝突作用またはせん断作用のうちの少なくとも一方を及ぼすことによって、前記導電性粉末を解砕しかつ分散させる、第2の工程とを備える、導電性組成物の製造方法。
2. 前記第2の工程は、前記スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させる工程を備える、請求項1に記載の導電性組成物の製造方法。
3. 前記スラリー同士を少なくとも2方向から衝突させる工程は、前記スラリーを複数流路に分岐した後、再び合流させる工程を備える、請求項2に記載の導電性組成物の製造方法。
4. 前記第2の工程は、前記スラリーを衝突壁に衝突させる工程を備える、請求項1に記載の導電性組成物の製造方法。
5. 前記第2の工程は、前記スラリーを細管中を 10.0 m/s 以上で流動させることで、粉体にせん断作用を与える工程を備える、請求項1に記載の導電性組成物の製造方法。
6. 前記導電性粉末は、銀、銅、ニッケルおよびパラジウムから選ばれる少なくとも1種からなる粉末を含む、請求項1ないし5のいずれかに記載の導電性組成物の製造方法。
7. 前記導電性粉末の電子顕微鏡で求めた平均粒径は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下である、請求項1に記載の導電性組成物の製造方法。
8. 前記第2の工程において、前記スラリーは、 300 kg/cm^2 以上の圧力で加圧される、請求項1に記載の導電性組成物の製造方法。
9. 前記第2の工程の前に、前記導電性粉末の分散性の向上に寄与する添加剤を前記スラリーに添加する工程をさらに備える、請求

項 1 に記載の導電性組成物の製造方法。

10. 前記第 2 の工程の前に、粘性を与えるためのバインダを前記スラリーに添加する工程をさらに備える、請求項 1 に記載の導電性組成物の製造方法。

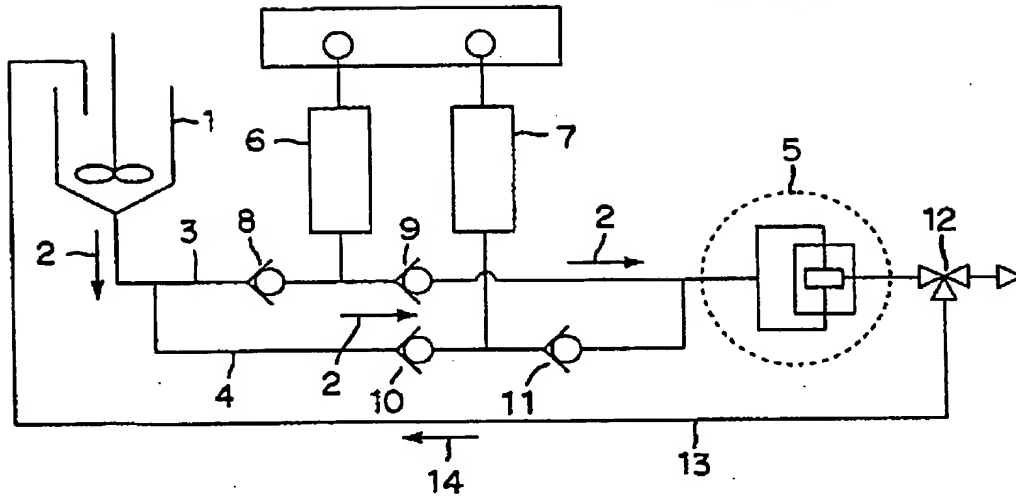
11. 前記第 2 の工程の後に、粘性を与えるためのバインダを前記スラリーに添加する工程をさらに備える、請求項 1 に記載の導電性組成物の製造方法。

12. 前記第 2 の工程によって解砕されかつ分散した前記導電性粉末を回収する工程と、回収された前記導電性粉末に対して、塗料化するためのビヒクルを添加する工程とをさらに備える、請求項 1 に記載の導電性組成物の製造方法。

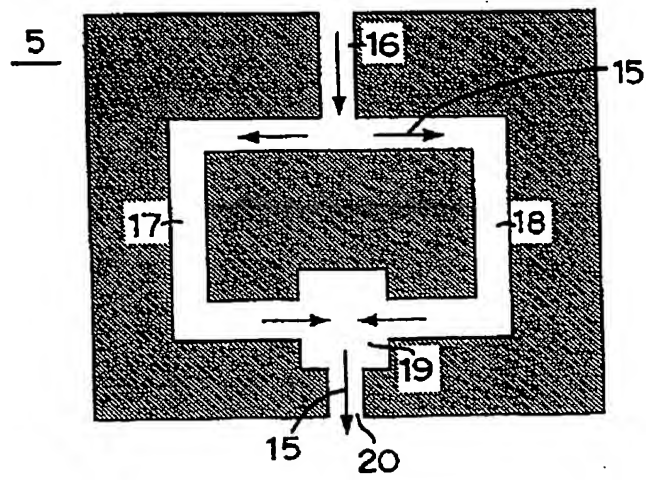
13. 請求項 1 に記載の製造方法によって得られた、導電性組成物。

1/4

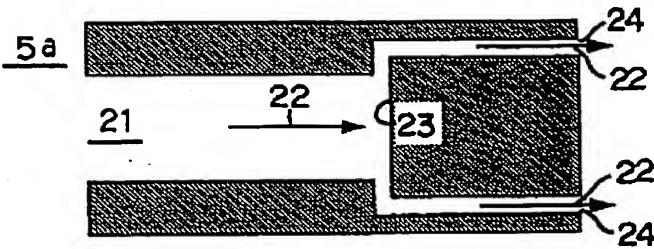
第1図



第2図



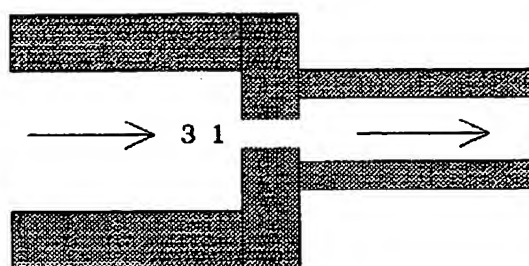
第3図



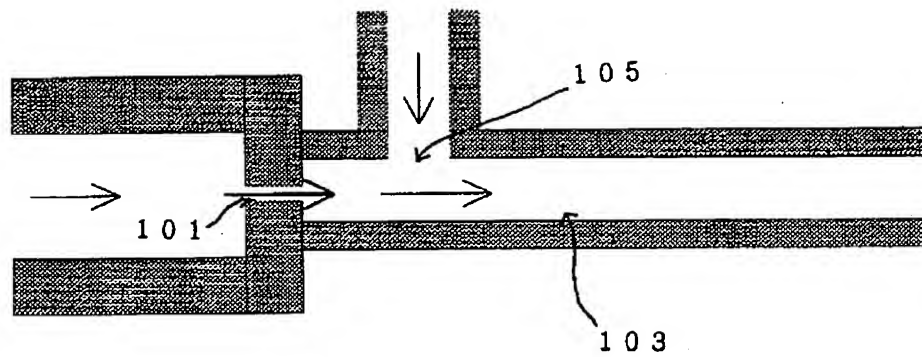
3/4

第4図

5 b



第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03801

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.C1⁶ H01B13/00, H01B1/20, H01G4/12, 361

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.C1⁶ H01B13/00, H01B1/20-1/24

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | JP, 10-77416, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 March, 1998 (24. 03. 98) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 9-296142, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 18 November, 1997 (18. 11. 97) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 8-124598, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 May, 1996 (17. 05. 96) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 7-171365, A (Arakawa Chemical Industries Ltd), 11 July, 1995 (11. 07. 95) (Family: none) | 1-13 |
| Y | JP, 7-211131, A (Kansai Paint Co., Ltd.), 11 August, 1995 (11. 08. 95) (Family: none) | 1-13 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"B" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
5 October, 1999 (05. 10. 99)

Date of mailing of the international search report
19 October, 1999 (19. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/03801

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01B13/00, H01B1/20, H01G4/12, 361

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁶ H01B13/00, H01B1/20-1/24

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|------------------|
| Y | J P, 10-77416, A (住友化学工業株式会社), 24. 3月. 1998 (24. 03. 98) (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P, 9-296142, A (日本合成ゴム株式会社), 18. 11月. 1997 (18. 11. 97) (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P, 8-124598, A (松下電器産業株式会社), 17. 5月. 1996 (17. 05. 96) (ファミリーなし) | 1-13 |
| Y | J P, 7-171365, A (荒川化学工業株式会社), 11. 7月. 1995 (11. 07. 95) (ファミリーなし) | 1-13 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 10. 99

国際調査報告の発送日

19. 10. 99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X

9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | J P, 7 - 2 1 1 1 3 1, A (関西ペイント株式会社), 11. 8 月. 1995 (11. 08. 95) (ファミリーなし) | 1 - 1 3 |